

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102053 A1

(51) 国際特許分類: C08G 81/02, 77/442, C08L 53/02, 9/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06932

(22) 国際出願日: 2003年6月2日 (02.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-160507 2002年5月31日 (31.05.2002) JP
特願2002-224953 2002年8月1日 (01.08.2002) JP
特願2002-256234 2002年8月30日 (30.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 昌生 (NAKA-MURA, Masao) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 小松 正明 (KOMATSU, Masaaki) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 勝屋 厚二 (SHOUYA, Kouji) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 梅津 清徳 (UMETSU, Kiyonori) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 唐渡 毅 (KARATO, Takeshi) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千

代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 深堀 隆彦 (FUKAHORI, Takahiko) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONJUGATED DIENE RUBBER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物

(57) Abstract: A conjugated diene rubber which is obtained by polymerizing either a conjugated diene monomer or a conjugated diene monomer and an aromatic vinyl monomer in an inactive solvent with the aid of an organic active metal to obtain active conjugated diene polymer chains each having an active metal at one or each end thereof and reacting the polymer chains with a specific polyorganosiloxane reactive with the active metal bonded to the polymer chain ends, the rubber having at least 5 wt.% structure comprising three or more conjugated diene polymer chains bonded through the polyorganosiloxane. When compounded with silica, this conjugated diene rubber gives a rubber composition having excellent processability. A crosslinked object obtained therefrom is reduced in heat build-up and excellent in wet road-holding performance and wearing resistance.

(57) 要約: 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該重合体鎖末端の活性金属と反応しうる特定のポリオルガノシロキサンを、反応させて得られる共役ジエン系ゴムであって、3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を5重量%以上有している共役ジエン系ゴム。この共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに加工性に優れたゴム組成物となり、その架橋物は低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れる。



WO 03/102053 A1

明細書

共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物

技術分野

本発明は、共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物に関し、さらに詳しくは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物に関する。

背景技術

近年、環境問題や資源問題から、自動車用のタイヤにも低燃費性が強く求められており、さらに安全性の面からはすぐれたウェットグリップ性、耐久性の面からはすぐれた耐摩耗性が求められている。

シリカを配合したゴム組成物は、通常使用されるカーボンブラックを配合したゴム組成物に比べ、低発熱性に優れるので、これを用いることにより低燃費のタイヤが製造できる。

しかし、シリカを配合したゴム組成物は、通常、ゴムとシリカとの親和性に劣るため、得られる未架橋ゴム組成物は加工性が劣り、低発熱性や耐摩耗性が不十分となる。このため、シランカップリング剤を併用することが多いが、シランカップリング剤を併用しても、カーボンブラック配合ゴム組成物に比べ、耐摩耗性が不十分である場合があり、さらにシランカップリング剤は高価であり、配合量が多いとコストが高くなる問題がある。

そこで、ゴム重合体そのものを変性して、シリカとの親和性を向上させる検討がされている。

例えば、特開平10-7702号公報には、ジエン系ゴム重合体を有機リチウム化合物でリチオ化した後、ケイ素含有化合物を反応させて得られたゴム状重合

体のシリカ配合ゴム組成物が開示され、また、特開平10-316800号公報には、シラノール基を含有するジエン系重合体と表面にシリカが固定されている特殊なカーボンブラックとからなるゴム組成物が開示されている。

上記のようなゴム組成物は、低発熱性は改善されているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物の加工性に劣り、ウェットグリップ性と耐摩耗性とのバランスに劣る場合があった。

さらに、特開平9-110904号公報には、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に、特定の官能基を有するポリオルガノシロキサンを、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して該ポリオルガノシロキサンが0.1~2モルの量で、反応させて得られるポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体のシリカ配合ゴム組成物が開示されている。ここで、実際に効果が確認されているのは、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該ポリオルガノシロキサンを1モルの量で使用して得られる変性ジエン系重合体の場合のみである。

さらに、特開2002-80534号公報には、アルカリ金属重合開始剤を用いて、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に多面体構造を有するシルセスキオキサン化合物を、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して該シルセスキオキサン化合物が0.1~1.5モルの量で、反応させて得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体を含有するゴム組成物が開示されている。ここでも、実際に効果が確認されているのは、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該シルセスキオキサン化合物を0.5~1.2モルの量で使用して得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体の場合のみである。

しかしながら、上記のようなポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体およびシルセスキオキサン変性ジエン系重合体は、ジメチルジクロロシランで変性したジエン系重合体に比べ、低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物の加工性に劣り、また、耐摩耗性に劣る場合があった。

発明の開示

以上の事情に鑑み、本発明の目的は、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム；該共役ジエン系ゴムの製造方法；および、該共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意努力した結果、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系重合体を特定量含む共役ジエン系ゴムにシリカを配合すると、加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与えることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、共役ジエン系ゴムであって、その5重量%以上が、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している共役ジエン系ゴムが提供される。

また、本発明によれば、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5~200個有するポリオルガノシロキサンを、反応させることを特徴とする前記共役ジエン系ゴムの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、前記共役ジエン系ゴムを含有してなるゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

共役ジエン系ゴム

本発明の共役ジエン系ゴムは、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を5重量%以上含有している。

前記の少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している共役ジエン系重合体（以下、「分岐状共役ジエン系重合体」という場合がある。）の含有量は、共役ジエン系ゴム全量の5重量%以上、好ましくは7～95重量%、より好ましくは10～90重量%、特に好ましくは15～85重量%以上である。

この分岐状共役ジエン系重合体の含有量が少ない共役ジエン系ゴムは、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの物性にも劣る。また、該分岐状共役ジエン系重合体を多量に含む共役ジエン系ゴムは、その製造が極めて困難になる傾向がある。

前記の分岐状共役ジエン系重合体としては、少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖が、ポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有しているものが好ましく、その含有量は、好ましくは共役ジエン系ゴム全量の3重量%以上、より好ましくは5～90重量%、特にさらに好ましくは7～85重量%、特に好ましくは10～80重量%である。

分岐状共役ジエン系重合体として、少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する重合体を含有する共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上した架橋物が得られる。但し、少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系重合体を多量に含む共役ジエン系ゴムを製造するのは、極めて困難になる傾向がある。

本発明の共役ジエン系ゴムは、前記の分岐状共役ジエン系重合体以外に、2つの共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合したカップリング体、共役ジエン系重合体鎖末端にポリオルガノシロキサンがただ1つ結合したポ

リオルガノシロキサン変性共役ジエン系重合体、ポリオルガノシロキサンが結合していない共役ジエン系重合体、アニオン重合において通常使用される重合末端変性剤で変性された変性共役ジエン系重合体、およびアニオン重合において通常使用されるカップリング剤でカップリングされたカップリング体などを含んでもよい。

前記の共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン単量体の単独重合体鎖または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが好ましく、共役ジエン単量体単位50～100重量%および芳香族ビニル単量体単位50～0重量%からなるものであることがより好ましい。

強度特性に優れる点で、前記の共役ジエン系重合体鎖は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが特に好ましく、その組成は、共役ジエン単量体単位50～95重量%、好ましくは55～90重量%、より好ましくは60～85重量%および芳香族ビニル単量体単位50～5重量%、好ましくは45～10重量%、より好ましくは40～15重量%の範囲にあることが好ましい。

共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができるが、より低発熱性に優れる点で、ランダム状の結合様式が好ましい。

共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、10～95重量%、好ましくは20～90重量%、より好ましくは35～85重量%、特に好ましくは55～75重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエンおよびイソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)が好ましい。1,3-ブタジエンがより好ましい。これらは、それぞれ単独

で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

共役ジエンとして1, 3-ブタジエンとイソプレンの両者を組合わせ用いたものも好ましい。すなわち、この好ましい共役ジエン系重合体鎖は、1, 3-ブタジエン単位40~99.9重量%、好ましくは45~94.8重量%、イソペン単位0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%、および芳香族ビニル単量体単位0~50重量%、好ましくは5~50重量%からなる。

共役ジエン系重合体鎖中の1, 3-ブタジエン単位とイソペン単位との重量比は99.9/0.1~90/10であることが好ましい。1, 3-ブタジエン単位とイソペン単位との重量比が大きすぎると低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る傾向がみられ、逆に、小さすぎると低発熱性および耐摩耗性に劣り勝ちである。

強度特性に優れる点で、1, 3-ブタジエン単位とイソペン単位とを組合わせ含む前記の共役ジエン系重合体鎖は、芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましく、その組成は、1, 3-ブタジエン単位とイソペン単位との和が50~95重量%、より好ましくは55~90重量%、特に好ましくは60~85重量%および芳香族ビニル単量体単位50~5重量%、より好ましくは45~10重量%、特に好ましくは40~15重量%の範囲である。

1, 3-ブタジエン単位、イソペン単位および芳香族ビニル単量体単位の結合様式は格別限定されることはなく、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができる。

1, 3-ブタジエン単位とイソペン単位中のビニル結合含有量(1, 3-ブタジエン単位中の1, 2-ビニル構造とイソペン単位中の1, 2-ビニル構造および3, 4-ビニル構造との和)は、特に限定されず、通常、10~95量%、好ましくは20~90重量%、より好ましくは35~85重量%、特に好ましくは55~75重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-

メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、5-t-ブチル-2-メチルスチレン、4-t-ブトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。

前記の共役ジエン系重合体鎖は、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単位(1,3-ブタジエン単位、および任意のイソプレン単位)および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

その他の単量体単位としては、例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンおよび1,3-ペンタジエンなどの、1,3-ブタジエンとイソプレン以外の共役ジエン単量体；イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルシクロヘキサンなどのオレフィン単量体；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン単量体；などの単量体から導かれる単位が挙げられる。これらの単量体単位量は、単量体合計重量に基づき10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがより好ましい。

前記の分岐状共役ジエン系重合体は、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している。

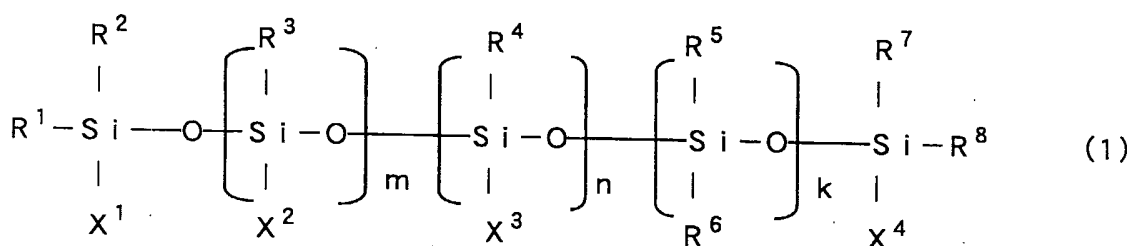
ポリオルガノシロキサンは、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5~200個有するポリオルガノシロキサンであれば、特に限定されない。

官能基としては、例えば、エポキシ基、アルコキシ基、アリロキシ基、ビニル基、ピロリドニル基、カルボニル基、ハロゲンなどが挙げられる。なかでも、

エポキシ基、アルコキシ基、ピロリドニル基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

官能基の数は、ポリオルガノシロキサン1分子中に5～200個、好ましくは20～150個、より好ましくは30～120個である。この数が少ないと、分岐状共役ジエン系重合体が生成し難くなり、本発明の効果が得られず、逆に多いとポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

前記の分岐状共役ジエン系重合体は、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が下記一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有していることが好ましい。



(R¹～R⁸は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。X¹およびX⁴は、(i) その一部が炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合であるか、または、(ii) 炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数6～12のアリール基であり、X¹およびX⁴は同一であっても相違してもよい。X²は、その一部が炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。X³は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、X³の一部は2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から誘導される基であってもよい。mは3～2

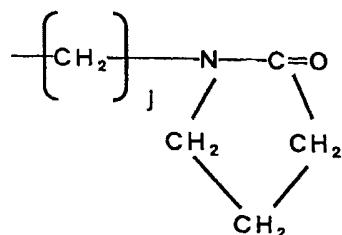
の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数である。)

$R^1 \sim R^8$ 、 X^1 および X^4 を構成する炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基の中では、メチル基が特に好ましい。

X^1 、 X^2 および X^4 を構成する炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する基としては、下記一般式(6)で表される基が好ましく挙げられる。

一般式(6)：



式中、 j は2～10の整数である。特に j が2であるものが好ましい。

エポキシ基を有する炭素数4～12の基は、下記一般式(7)で表される。



式中、 Z は炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 Y はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、 E はエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。これらの中でも、 Y が酸素原子であるものが好ましく、 Y が酸素原子、かつ、 E がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z が炭素数3のアルキレン基、 Y が酸素原子、かつ、 E がグリシジル基であるものが特に好ましい。

炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、

および、エポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基、から誘導される基とは、後述するように重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、これらの基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中のこれらの基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの結合が生成した後の、これらの基の残基をいう。

X^1 および/または X^4 の一部が炭素数 1～5 のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基から選ばれる基であるときは、その残部は、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。 X^2 は、その一部が炭素数 1～5 のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基から選ばれる基であって、残部は、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

反応前の後記一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^5 、 X^6 および X^8 の少なくとも一部が炭素数 1～5 のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子と該アルコキシル基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合して単結合を形成する。(すなわち、反応後の一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 および X^4 の一部は単結合である)

反応前の後記一般式 (2) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^5 、 X^6 および X^8 の少なくとも一部が 2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、2-ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素-酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。

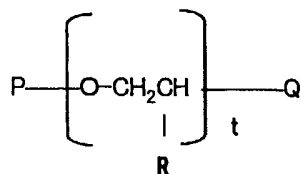
さらに、 X^5 、 X^6 および X^8 の少なくとも一部がエポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサン

を反応させると、エポキシ環を構成する酸素-炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 および X^4 としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基およびこれから誘導された基または炭素数1~6のアルキル基が好ましく、また、 X^2 としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基およびこれから誘導された基が好ましい。

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^3 、すなわち2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式(8)で表される基が好ましい。

一般式(8)：



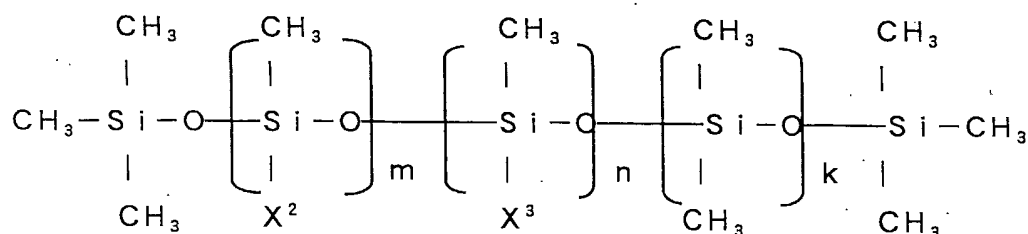
式中、 t は2~20の整数であり、 P は炭素数2~10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 R は水素原子またはメチル基であり、 Q は炭素数1~10のアルコキシル基またはアリーロキシ基である。 Q の一部は単結合であってもよい。これらの中でも t が2~8の範囲であり、 P が炭素数3のアルキレン基であり、 R が水素原子であり、かつ Q がメトキシ基であるものが好ましい。

m は3~200、好ましくは20~150、より好ましくは30~120の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い難くなる。

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンのなかでも、下記一般式(3)

)で表される化合物は好ましく用いられる。

一般式(3) :



(式中、 X^1 は炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から選ばれる基であり、 X^2 は2～20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有する基であり、 m は5～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数である。)

一般式(3)において、 m は5～200の整数、好ましくは20～150の整数、より好ましくは30～120の整数である。 n は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。 k は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。

m 、 n および k の合計数は、400以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましく、250以下であることが特に好ましい。この合計数が多すぎると、ポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

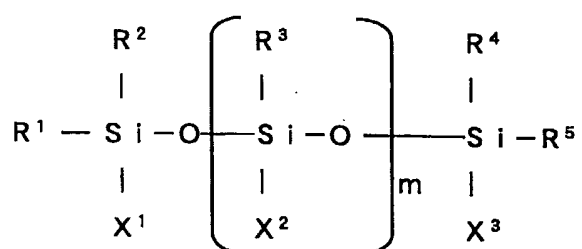
炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基としては、前記一般式(6)で表される基が好ましく挙げられる。エポキシ基を含有する炭素数4～12の基としては、前記一般式(7)で表される基が好ましく挙げられる。

前記一般式(3)の X^2 、すなわち2~20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有するとしては、前記一般式(8)で表される基が好ましく挙げられる。

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンのなかで、下記一般式(4)で表される化合物も好ましく用いられる。

一般式(4) :



($R^1 \sim R^5$ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 $X^1 \sim X^3$ は、炭素数1~5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基、および、これらから誘導される基Qから選ばれる基であって、 $X^1 \sim X^3$ の一部は該基Qであり、これらは同一であっても相違してもよい。 m は3~200の整数である。)

炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6~12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。 $R^1 \sim R^5$ としては、なかでもメチル基が好ましい。

炭素数1~5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する基としては、前記一般式(6)で表される基が好

ましく挙げられる。エポキシ基を有する炭素数4～12の基は、前記一般式(7)で表される。

炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から誘導される基Qとは、後述するように重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、これらの基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中のこれらの基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの結合が生成した後の、これらの基の残基をいう。一般式(4)中の $X^1 \sim X^3$ の一部は該基Qである。

反応前の一般式(5)で表されるポリオルガノシロキサン(請求の範囲11)において、 $X^1 \sim X^3$ が炭素数1～5のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子とアルコキシル基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。(すなわち、反応後の一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、上記基Qは直接結合である)

また、 $X^1 \sim X^3$ が2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、2-ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素-酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

さらに、 $X^1 \sim X^3$ がエポキシ基を含有する炭素数4～12の基の場合、エポキシ環を構成する酸素-炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

$X^1 \sim X^3$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基およびこれから誘導された基が好ましい。

mは3～200、好ましくは20～150、より好ましくは30～120の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする

。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

本発明の共役ジエン系ゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} , $100^{\circ}C$) は、通常、5~200、好ましくは20~180、より好ましくは25~150、さらに好ましくは35~130、特に好ましくは35~90である。ムーニー粘度が低すぎると低発熱性が劣化する傾向があり、逆に高すぎると、シリカを配合しづらくなったり、シリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したりする傾向がある。

共役ジエン系ゴムの製造方法

本発明の共役ジエン系ゴムは、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5~200個有するポリオルガノシロキサンを反応させることによって得られる。

芳香族ビニル単量体としては、前記したものが使用できる。

本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体以外の、その他の単量体を共重合することができる。そのような単量体としては、前記したものが使用できる。

共役ジエン単量体および任意成分である芳香族ビニル単量体およびその他の単量体の割合は、前述の共役ジエン系重合体鎖を構成する各単量体単位について記述したとおりである。

不活性溶媒としては、溶液重合において、通常使用され、重合反応を阻害しないものであれば、特に制限なく使用できる。その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、2-ブテンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；が挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、

通常、1～50重量%、好ましくは10～40重量%となるような割合である。

有機活性金属としては、有機アルカリ金属化合物が好ましく使用され、その具体例としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物が挙げられる。これらのなかでも、有機リチウム化合物、特に有機モノリチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

有機活性金属の使用量は、単量体混合物1,000g当り、好ましくは1～50ミリモル、より好ましくは2～20ミリモルの範囲である。

重合に際して、共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン単量体単位中のビニル結合量を所望の値とするために、極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの三級アミン；およびアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物などが挙げられる。なかでも、エーテル化合物、三級アミンが好ましく用いられ、三級アミンがより好ましく用いられ、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましく用いられる。極性化合物の使用量は、有機活性金属1モルに対して、好ましくは0.01～100モル、より好ましくは0.3～30モルの範囲である。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量の調節が容易であり、かつ触媒の失活による不具合も発生し難い。

共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合させる場合は、共役ジエン

系ゴムにおける共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を向上させるため、重合系内の芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との組成比における芳香族ビニル単量体の比率が特定範囲を維持するように、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との混合物を、重合反応系に連続的または断続的に供給して重合することが好ましい。

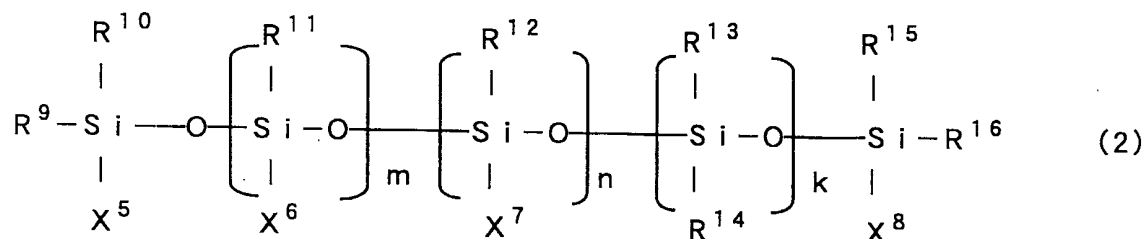
1, 3-ブタジエン、イソプレンおよび任意成分である芳香族ビニル単量体を不活性溶媒中で有機活性金属を用いて重合する場合は、重合に使用する単量体のうち、1, 3-ブタジエンの80重量%以上、イソプレンの80重量%以下および任意成分である芳香族ビニル単量体の80重量%以上からなる単量体混合物を重合した後、残余のイソプレンを添加して重合し、次いで、残余の1, 3-ブタジエンおよび芳香族ビニル単量体を添加して重合を継続することが好ましい。このようにして得られる共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウエットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上した架橋物が得られる。

重合温度は、通常、 $-78\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

重合様式は、回分式、連続式などいずれの様式も採用できるが、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましく採用できる。

本発明の共役ジエン系ゴムの製造方法においては、上記のようにして重合して得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5~200個有するポリオルガノシロキサンを反応させる。ポリオルガノシロキサンとしては、前記一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された重合体鎖を形成するために下記一般式(2)で表される化合物が好ましく用いられる。

一般式 (2) :



一般式 (2) において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、これらは同一であっても相違してもよい。

X^5 および X^8 は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4~12の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。 X^6 は、炭素数1~5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4~12の基から選ばれる基である。 X^7 は、2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。 m は3~200の整数、 n は0~200の整数、 k は0~200の整数である。

$\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ 、 X^5 および X^8 を構成する炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。なかでもメチル基が好ましい。炭素数6~12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。

X^5 、 X^6 および X^8 を構成する炭素数1~5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する基としては、前記一般式 (6) で表される基が好ましく挙げられる。エポキシ基を有する炭素数4~12の基は、前記一般式 (7) で表される基が好ましく挙げられる。

X^5 、 X^6 および X^8 としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素

数4～12の基が好ましい。

X^3 、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、前記一般式(8)で表される基が好ましい。

前記一般式(3)および(4)で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する共役ジエン系ゴムも、一般式(3)および(4)を充足する組成のものを用いて製造することができる。

上記のポリオルガノシロキサンは、例えば、日本化学会編 第4版 実験化学講座 28巻およびその参考文献に記載されている方法により得ることができる。また、市販品を使用することもできる。

上記のポリオルガノシロキサンの使用量は、重合に使用した有機活性金属1モル量に対して、該ポリオルガノシロキサンが0.001モルを超え、0.1モル未満、好ましくは0.005モルを超え、0.09モル未満、より好ましくは0.01モルを超え、0.08モル未満の範囲となる量である。この使用量が少なくても、多くても、得られた共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。

該ポリオルガノシロキサンは、重合で使用する不活性溶媒に溶解して、重合系内に添加すると、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と該ポリオルガノシロキサンが均一に反応しやすくなるので好ましい。その溶液濃度は、1～50重量%の範囲とすることが好ましい。

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させる時期は、重合反応がほぼ完結した時点が好ましく、重合反応がほぼ完結した後、活性共役ジエン系重合体鎖が副反応でゲル化したりする前であることがより好ましい。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させる前に、本発明の効果を阻害しない範囲で、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属の一部を、アニオン重合において通常使用される、重合停止剤、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して、不活性化してもよい。

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させるときの条

件は、反応温度が、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃の範囲で、反応時間が、通常、1～120分、好ましくは2～60分の範囲である。

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させた後、重合停止剤として、メタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは水を添加して反応を停止して重合溶液を得る。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させた後においても、活性共役ジエン系重合体鎖が残存している場合、重合停止剤を添加する前に、所望により、アニオン重合において通常使用される、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して反応させてもよい。

次いで、所望により、老化防止剤、クラム化剤、スケール防止剤などを重合溶液に添加した後、直接乾燥やスチームストリッピングにより重合溶液から重合溶媒を分離して、目的のゴムを回収する。なお、重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、油展ゴムとして回収することもできる。

ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、前記の共役ジエン系ゴムを含有してなる。

本発明のゴム組成物は、さらに、前記の共役ジエン系ゴム以外のその他のゴムを含んでいてもよい。その他のゴムとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合ゴム（例えば、結合スチレン量が5～50重量%で、1,3-ブタジエン単位中の1,2-結合含有量が10～80重量%の範囲にあるもの）、1,3-ブタジエン単位中のトランス結合含有量が70～95重量%の範囲にある高トランス含有量のスチレン-ブタジエン共重合ゴムまたはポリブタジエンゴム、低シス結合含有量のポリブタジエンゴム、高シス結合含有量のポリブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、アクリルゴム、エピクロロ

ヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。なかでも、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴムが好ましく用いられる。これらのゴムは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明のゴム組成物が、その他のゴムを含有する場合、前記の共役ジエン系ゴムの割合を、ゴムの全量に対して、10重量%以上とすることが好ましく、20~95重量%の範囲がより好ましく、30~90重量%の範囲が特に好ましい。この割合が低すぎると、架橋物の物性のバランスが低下する場合がある。

本発明のゴム組成物は、シリカを含むことが好ましい。

シリカとしては、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。シリカの窒素吸着比表面積（ASTM D3037-81に準じBET法で測定される。）は、好ましくは50~400m²/g、より好ましくは100~220m²/gである。この範囲であると、より耐摩耗性および低発熱性に優れる。

シリカの配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは10~150重量部、より好ましくは20~120重量部、特に好ましくは40~100重量部である。

シリカを配合した場合、さらにシランカップリング剤を配合することにより低発熱性および耐摩耗性をさらに改善できる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピ

ル) テトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトラスルフィドなどを挙げることができる。なかでも、テトラスルフィド構造を有するシランカップリング剤が好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは1~15重量部である。

本発明のゴム組成物には、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト、グラファイト繊維、フラーレンなどのカーボンブラックを配合してもよい。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2 SA)は、好ましくは5~200 m^2/g 、より好ましくは80~130 m^2/g であり、ジブチルフタレート(DBP)吸着量は、好ましくは5~300 $ml/100g$ 、より好ましくは80~160 $ml/100g$ である。この範囲であると、機械的特性および耐摩耗性に優れる。

さらに、カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)の吸着比表面積が110~170 m^2/g であり、165 MPaの圧力で4回繰り返し圧縮を加えた後のDBP(24M4DBP)吸油量が110~130 $ml/100g$ であるハイストラクチャーカーボンブラックを用いると、耐摩耗性がさらに改善される。

カーボンブラックの配合量は、全ゴム100重量部に対して、通常、150重量部以下であり、シリカとカーボンブラックの合計量が、全ゴム成分100重量

部に対して、10～150重量部であることが好ましい。

本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、充填剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレントラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-ο-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

架橋剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

架橋促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナト

リウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせられて用いられる。

架橋促進剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1~1.5重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛は、表面活性の高い粒度5 μ m以下のものが好ましく、例えば、粒度が0.05~0.2 μ mの活性亜鉛華や0.3~1 μ mの亜鉛華などを挙げることができる。また、酸化亜鉛としては、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることもできる。

架橋活性化剤の配合量は適宜選択されるが、高級脂肪酸の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05~1.5重量部、より好ましくは0.5~5重量部であり、酸化亜鉛の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05~1.0重量部、より好ましくは0.5~3重量部である。

プロセス油としては、鉱物油や合成油を用いてよい。鉱物油は、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどが通常用いられる。その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性化剤；炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの充填剤；石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与剤；ワックスなどが挙げられる。

シリカを含むゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤と油展ゴムを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。

架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤と油展ゴムとの混練温度は、好ましくは80~200 $^{\circ}$ C、より好ましくは120~180 $^{\circ}$ Cであり、その混練時間は、好ましくは30秒~30分である。

架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常100 $^{\circ}$ C以下、好ましくは80 $^{\circ}$ C以下まで

冷却後に行われる。

本発明のゴム組成物は、通常、架橋させて使用される。架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋剤を配合したゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、架橋剤を配合したゴム組成物を予め成形した後、それを加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは120～200℃、より好ましくは140～180℃であり、架橋時間は、通常、1～120分程度である。

実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例および比較例における部および％は、特に断りのない限り、重量基準である。

各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 共役ジエン系ゴムの結合スチレン単位量、結合イソプレン単位量およびビニル結合単位含量は、 ^{13}C -NMRで測定した。

(2) 分岐状共役ジエン系重合体の含有量は、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体と最終的に得られた共役ジエン系ゴムとを、以下の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

測定器 : HLC-8020 (東ソー社製)

カラム : GMH-HR-H (東ソー社製) 二本を直列に連結したものを
用いた。

検出器 : 示差屈折計RI-8020 (東ソー社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度 : 40℃

得られた分析チャートから、最終的に得られた共役ジエン系ゴムの全量に対する、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体の分子量ピークの3倍および4倍以上の分子量を有する重合体分子の重量分率を求め、それぞれ、3分岐の重合体量、4分岐以上の重合体量として示す。また、3分岐の重合

体量と4分岐以上の重合体量の合計量を、3分岐以上の重合体量として示す。

(3) ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) は、JIS K6300に準じて測定した。

(4) 未加硫ゴム組成物の加工性は、以下のように評価した。

(4-1) バンバリー混練後に取り出したゴム組成物の形態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大小のいくつもの塊がある	: 1点
大きな塊といくつかの小さな塊がある	: 2点
ほぼ大きな塊になっている	: 3点
きれいで、大きな塊になっている	: 4点

(4-2) ロールで混練する際のゴム組成物のロールへの巻きつき状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

ロールに巻きつき難い	: 1点
何とかロールに巻きつく	: 2点
ロールに巻きつく	: 3点
ロールに巻きつき易い	: 4点

(4-3) ゴム組成物をロールに巻きつけて混練している際の、ゴム組成物の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大きな穴ができています	: 1点
小さな穴ができています	: 2点
時々、穴ができる	: 3点
ゴム組成物がロール表面を覆っている	: 4点

(4-4) ロールからシート状に取り出したゴム組成物の、シート表面の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大きい凹凸がある	: 1点
小さい凹凸がある	: 2点
ほぼ平滑である	: 3点

平滑で、艶がある : 4点

(4-1) ~ (4-4) の点数の合計点を、さらに、以下の基準で点数をつけた。この点数が高いほど、未加硫ゴム組成物の加工性に優れている。

合計点 4 ~ 5 : 1点

合計点 6 ~ 8 : 2点

合計点 9 ~ 10 : 3点

合計点 11 ~ 13 : 4点

合計点 14 ~ 16 : 5点

(5) 低発熱性は、レオメトリックス社製造 RDA-11 を用い、0.5%ねじれ、20Hz の条件で 60℃ における $\tan \delta$ を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が小さいほど低発熱性に優れる。

(6) ウェットグリップ性は、レオメトリックス社製造 RDA-11 を用い、0.5%ねじれ、20Hz の条件で 0℃ における $\tan \delta$ を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性に優れる。

(7) 耐摩耗性は、JIS K6264 に従い、ランボーン摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数（耐摩耗指数）で表示した。この値は、大きいほど耐摩耗性に優れる。

(8) 引張強度特性は、JIS K6301 に従って、引張試験を行ない、300%伸張時の応力を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、引張強度特性に優れる。

(実施例 1)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 6000g、スチレン 150g、1,3-ブタジエン 450g および使用する n-ブチルリチウムに対して 1.5 倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 9.5 ミリモルを加え、50℃ で重合を開始した。重合を開始してから 20 分経過後、スチレン 60g と 1,3-ブタジエン 340g の混合物を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 70℃ であった。

連続添加終了後、さらに40分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.03倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンAを10%トルエン溶液の状態に添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムIを含有する重合溶液を得た。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520（チバガイギー社製）0.2部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムIを得た。

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、70部の共役ジエン系ゴムIと30部のハイシスーポリブタジエンゴム（Nipol BR1220：日本ゼオン（株）製）とを30秒素練りし、次いでシリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）50部とシランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）4.5部を添加して、110℃を開始温度として2分間混練後、プロセスオイル（ダイアナプロセスオイル NS-100：出光興産（株）製）10部、シリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）10部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸1.5部、および老化防止剤（ノクラック6C、大内新興社製）1.5部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として3分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部の混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価し、表1に示す。

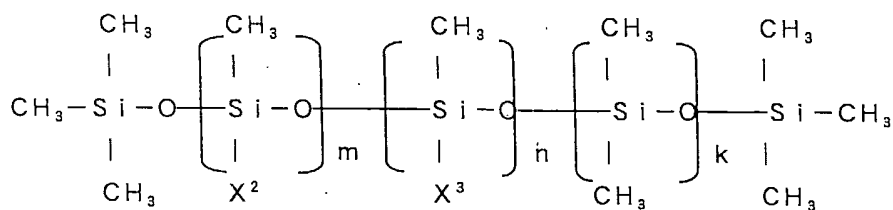
未架橋ゴム組成物を、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性の測定を行なった。結果を、表1に、比較例1を100とする指数で示す。

（実施例2～7および比較例1～3）

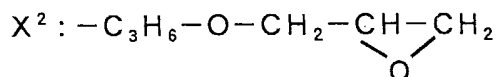
重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンAおよびその添加量を、表1に示すように変更し、表1に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例1と同様に行ない、共役ジエン系ゴムI～Xを得た。それぞれのゴムの特性を表1に示す。

共役ジエン系ゴムIに代えて、それぞれ共役ジエン系ゴムI～Xを用いる以外は、実施例1と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表1に示す。

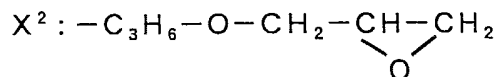
なお、ポリオルガノシロキサンA～Fは、下記一般式(3)において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用いた。



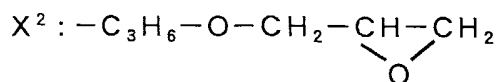
ポリオルガノシロキサンA (m=42, n=0, k=85)



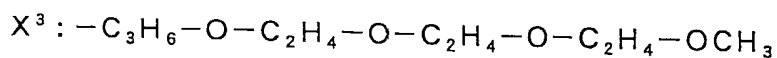
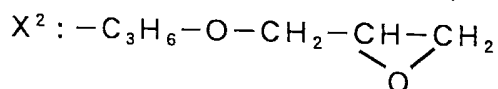
ポリオルガノシロキサンB (m=61, n=0, k=100)



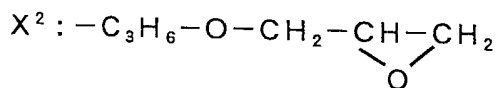
ポリオルガノシロキサンC (m=60, n=0, k=0)



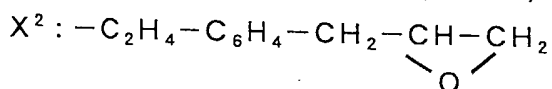
ポリオルガノシロキサンD (m=45, n=10, k=70)



ポリオルガノシロキサンE (m=6, n=0, k=4)



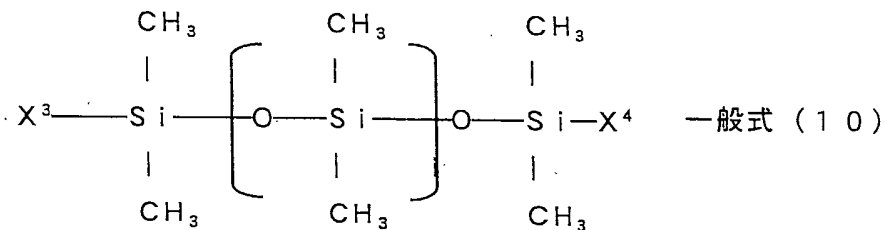
ポリオルガノシロキサンF (m=6, n=0, k=4)



-C₆H₄- : フェニレン基

また、比較例1で使用したポリオルガノシロキサンGは、下記一般式(10)において、以下に示す構造の化合物を用いた。

ポリオルガノシロキサンG



i=20

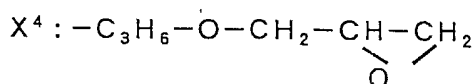
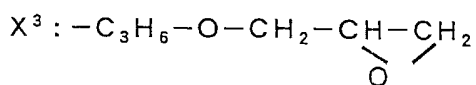


表 1

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
添加物	A	A	B	C	D	E	F	G	A	—
ポリオルガノシロキサン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シラン化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
使用量(n-ブチルリチウム 1モルに対するモル比)	0.03	0.03	0.02	0.02	0.027	0.05	0.05	1	0.5	0.3
共役ジエン系ゴム	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
ムーニー粘度	54	65	54	56	54	55	55	54	55	56
スチレン単位量(%)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
ビニル結合含有量(%)	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63
3分岐の重合体量(%)	15	14	16	15	18	11	10	0	1	35
4分岐以上の重合体量(%)	10	10	13	53	15	8	5	0	1	25
3分岐以上の重合体量(%)	25	24	29	68	33	19	15	0	2	60
ゴム組成物の特性										
未架橋ゴムの加工性(点)	5	5	5	5	5	4	3	2	2	4
低発熱性(指数)	78	72	73	61	71	82	90	100	97	115
ウエットグリップ性(指数)	108	111	110	123	108	107	105	100	96	98
耐摩耗性(指数)	116	126	133	145	148	111	109	100	103	95
引張強度特性(指数)	161	176	183	197	144	133	125	100	105	97

テトラメ
キシラ
ン

表 1 から、以下のようなことがわかる。

官能基数が少ないポリオルガノシロキサン G を多量に添加して得られた比較例 1 の共役ジエン系ゴム V I I I は、3 分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサン A を添加しているものの、本発明で規定する範囲を超える量を添加して得られた比較例 2 の共役ジエン系ゴム I X は、3 分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

テトラメトキシシランを添加して得られた比較例 3 の共役ジエン系ゴム X は、3 分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3 分岐以上の重合体を特定量含む実施例 1 ~ 7 の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

(実施例 8)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 6 0 0 0 g、スチレン 1 6 0 g、1, 3-ブタジエン 4 4 0 g および使用する n-ブチルリチウムに対して 1. 4 倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 9. 4 ミリモルを加え、5 0 °C で重合を開始した。重合を開始してから 2 0 分経過後、スチレン 7 0 g と 1, 3-ブタジエン 3 3 0 g の混合物を 6 0 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 7 0 °C であった。

連続添加終了後、さらに 4 0 分間重合反応を継続し、重合転化率が 1 0 0 % になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とし

た。

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.05倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンHを10%トルエン溶液の状態で添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムIを含有する重合溶液を得た。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520（チバガイギー社製）0.2部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムX1を得た。

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、80部の共役ジエン系ゴムX1と20部のハイスーパーポリブタジエンゴム（Nipol BR1220：日本ゼオン（株）製）とを30秒素練りし、次いでシリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）60部とシランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）5部を添加して、110℃を開始温度として2分間混練後、プロセスオイル（ダイアナプロセスオイル NS-100：出光興産（株）製）15部、シリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）10部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸1.5部、および老化防止剤（ノクラック6C、大内新興社製）1.5部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として3分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部の混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価し、表2に示す。

未架橋ゴム組成物を、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性の測定を行なった。結果を、表2に、比較例4を100とする指数で示す。

表2

	実施例			比較例		
	8	9	10	4	5	6
添加物						
ポリオルガノシロキサン シラン化合物	H	J	J	K	H	—
使用量 (n-ブチルリチウム 1モルに対するモル比)	0.05	0.023	0.04	1	0.5	TMS 0.3
共役ジエン系ゴム	X I	X I I	X I I I	X I V	X V	X V I
ムーニー粘度	52	55	60	49	52	53
スチレン単位量 (%)	23	23	23	23	23	23
ビニル結合含有量 (%)	55	55	55	55	55	55
3分岐の重合体量 (%)	14	18	22	0	1	30
4分岐以上の重合体量 (%)	21	31	43	0	2	23
3分岐以上の重合体量 (%)	35	49	65	0	3	53
ゴム組成物の特性						
未架橋ゴムの加工性 (点)	5	5	5	2	2	4
低発熱性 (指数)	87	73	63	100	97	112
ウェットグリップ性 (指数)	110	113	118	100	96	98
耐摩耗性 (指数)	109	133	145	100	102	97
引張強度特性 (指数)	152	170	186	100	104	95

TMS: テトラメトキシシラン

(実施例9および10)

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンの種類と添加量を、表2に示すように変更し、表2に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例8と同様に行ない、共役ジエン系ゴムX I IおよびX I I Iを得た。それぞれのゴムの特性を表2に示す。

共役ジエン系ゴムX Iに代えて、それぞれ共役ジエン系ゴムX I IおよびX I

11を用いる以外は、実施例8と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表2に示す。

(比較例4)

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンHを、両末端にのみエポキシ基を含有する基を両末端にのみ有するポリオルガノシロキサンKに代え、その添加量を表2に示す量とし、表2に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例8と同様に行ない、共役ジエン系ゴムXIVを得た。そのゴムの特性を表2に示す。

共役ジエン系ゴムXIIに代えて、共役ジエン系ゴムXIVを用いる以外は、実施例8と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表2に示す。

(比較例5)

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンHの添加量を表2に示す量に増量し、表2に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例8と同様に行ない、共役ジエン系ゴムXVを得た。そのゴムの特性を表2に示す。

共役ジエン系ゴムXIIに代えて、共役ジエン系ゴムXVを用いる以外は、実施例8と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表2に示す。

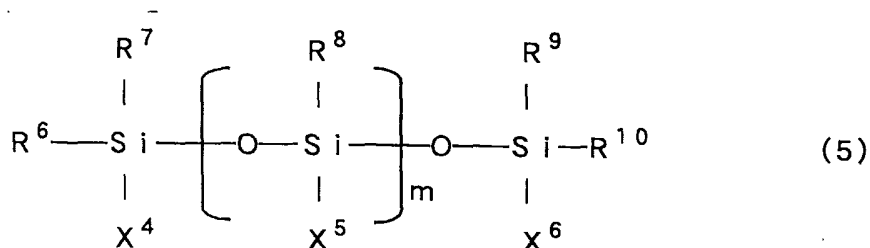
(比較例6)

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンHの代わりに、テトラメトキシシランを表2に示す量添加し、表2に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例8と同様に行ない、共役ジエン系ゴムXVIを得た。そのゴムの特性を表2に示す。

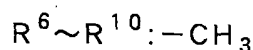
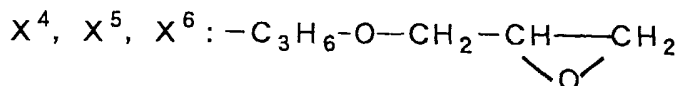
共役ジエン系ゴムXIIに代えて、共役ジエン系ゴムXVIを用いる以外は、実

施例 8 と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表 2 に示す。

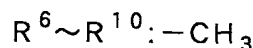
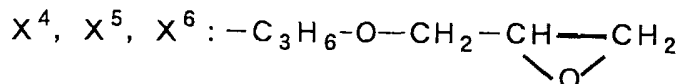
なお、上記実施例および比較例で用いたポリオルガノシロキサン H, J および K は、下記一般式 (5) において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用いた。



ポリオルガノシロキサン H (m=21)



ポリオルガノシロキサン J (m=46)



ポリオルガノシロキサン K (m=20)

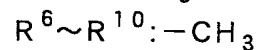
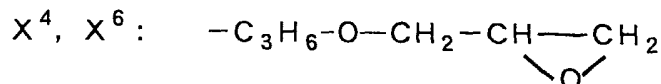


表 2 から、以下のようなことがわかる。

エポキシ基の数が少ないポリオルガノシロキサン K を多量に添加して得られた比較例 4 の共役ジエン系ゴム X I V は、3 分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサン H を添加しているものの、本発明で

規定する範囲を超える量を添加して得られた比較例5の共役ジエン系ゴムXVは、3分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

テトラメトキシシランを添加して得られた比較例6の共役ジエン系ゴムXVIは、3分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3分岐以上の重合体を所定量以上含む実施例8～10の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

(実施例11)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン6000g、スチレン160g、1,3-ブタジエン440gおよび使用するn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n-ブチルリチウム9.2ミリモルを加え、45℃で重合を開始した。重合開始から20分経過後、スチレン40gと1,3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は70℃であった。

連続添加終了後、さらに30分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、イソプレン20gを添加して20分間重合反応を継続した。

その後、重合転化率が100%になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.027倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンLを10%トルエン溶液

の状態に添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムAを含有する重合溶液を得た。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520（チバガイギー社製）0.2部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムAを得た。このゴムの特性値を測定した。結果を表3に示す。

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、80部の共役ジエン系ゴムAと20部のハイスーパーポリブタジエンゴム（Nipol BR1220、日本ゼオン（株）製）とを30秒素練りし、次いで、シリカ（Nipsil AQ、日本シリカ工業（株）製）50部とシランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）4.5部を添加して、110℃を開始温度として2分間混練後、プロセスオイル（ダイアナプロセスオイル NS-100、出光興産（株）製）10部、シリカ（Nipsil AQ、日本シリカ工業（株）製）10部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸1.5部および老化防止剤（ノクラック6C、大内新興社製）1.5部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として3分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部との混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価した。結果を表3に示す。

未架橋ゴム組成物を、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性を測定した。結果を、表3に、比較例7を100とする指数で示す。

表 3

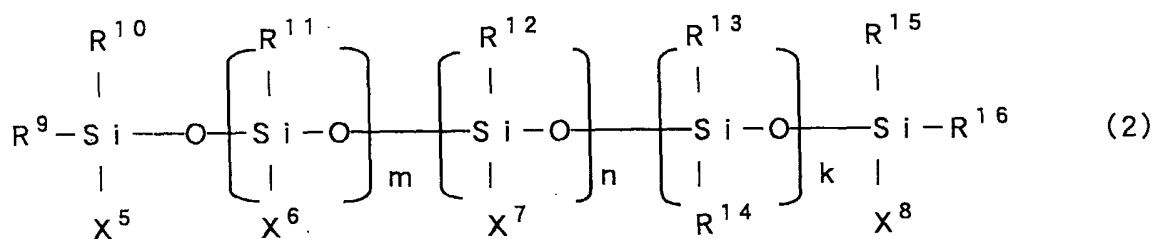
	実施例						比較例					
	11	12	13	14	15	7	8	9				
(後反応) イソブレン(g) 反応時間(分)	20 20	10 10	20 20	20 20	20 20	20 20	20 20	0 -				
(カップリング反応) ポリオルガノシロキサン シラン化合物	L -	M -	N -	P -	Q -	R -	L -	- テトラメ トキシシ ラン				
使用量 (n-ブチルリチウム 1モルに対するモル比)	0.027	0.025	0.02	0.03	0.024	1	0.5	0.25				
共役ジエン系ゴム ム-ニ-粘度 スチレン単位量 (%) ビニル結合量 (%) イソブレン単位量 (%) 3分岐の重合体量 (%) 4分岐以上の重合体量 (%) 3分岐以上の重合体量 (%)	A 48 19.6 55 1.9 15 12 27	B 52 19.8 56 0.9 17 15 32	C 46 19.7 55 1.9 16 48 64	E 45 19.6 55 1.8 11 25 36	F 46 19.7 56 1.9 14 50 64	G 48 19.5 55 1.9 0 0 0	H 45 19.7 55 1.8 2 1 3	J 52 19.9 56 0 34 20 54				
ゴム組成物の特性 未架橋ゴムの加工性 (点) 低発熱性 (指数) ウエットグリップ性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 引張強度指数 (指数)	5 83 105 116 110	5 78 110 120 132	5 61 120 138 175	5 72 115 128 142	5 63 126 140 168	2 100 100 100 100	2 96 97 104 103	4 115 94 92 94				

(実施例 1 2 ~ 1 5 および比較例 7 ~ 9)

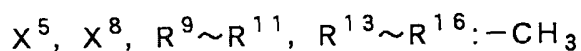
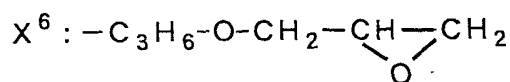
イソプレンの添加量およびその重合時間、ならびに、全重合転化率が 1 0 0 % になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンの種類およびその添加量を表 3 に示すように変更し、表 3 に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるように *n*-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例 1 1 と同様に行ない、共役ジエン系ゴム B ~ J を得た。それぞれのゴムの特性値を表 3 に示す。

共役ジエン系ゴム A に代えて、それぞれ共役ジエン系ゴム B ~ J を用いる以外は、実施例 1 1 と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定した。結果を表 3 に示す。

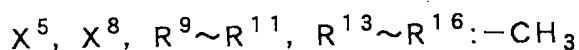
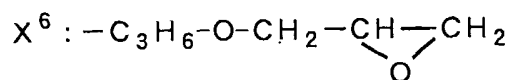
なお、用いたポリオルガノシロキサン L ~ R は、下記一般式 (2) において、それぞれ以下に示す構造を有する化合物である。



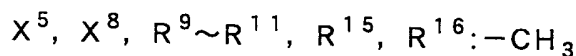
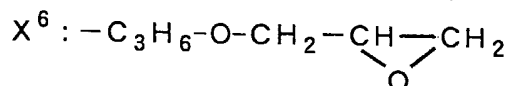
ポリオルガノシロキサン L ($m=42$, $n=0$, $k=85$)



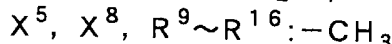
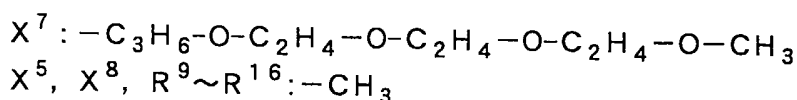
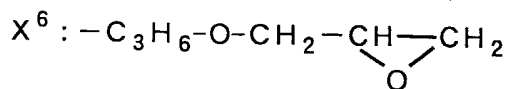
ポリオルガノシロキサン M ($m=61$, $n=0$, $k=100$)



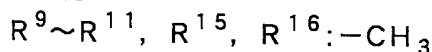
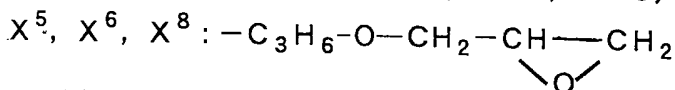
ポリオルガノシロキサン N (m=60, n=0, k=0)



ポリオルガノシロキサン P (m=45, n=10, k=70)



ポリオルガノシロキサン Q (m=46, n=0, k=0)



ポリオルガノシロキサン R (m=0, n=0, k=20)

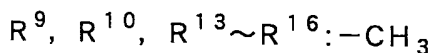
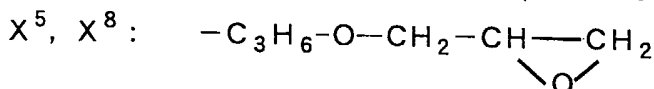


表 3 から、以下のようなことがわかる。

官能基数が少ないポリオルガノシロキサン R を多量に添加して得られた比較例 7 の共役ジエン系ゴム G は、3 分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサン L を添加しているものの、本発明で規定する範囲を超える量を添加して得られた比較例 8 の共役ジエン系ゴム H は、3 分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

本発明で用いるポリオルガノシロキサンに代えてテトラメトキシシランを添加して得られた比較例 9 の共役ジエン系ゴム J は、3 分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3分岐以上の重合体を特定量含む実施例11～15の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

産業上の利用可能性

本発明の共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られる。この未架橋ゴム組成物から低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れたゴム架橋物が得られる。

従って、本発明の共役ジエン系ゴムは、上記の特性を活かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用、あるいはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用が可能になる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

請求の範囲

1. 共役ジエン系ゴムであって、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を、5重量%以上含有している共役ジエン系ゴム。

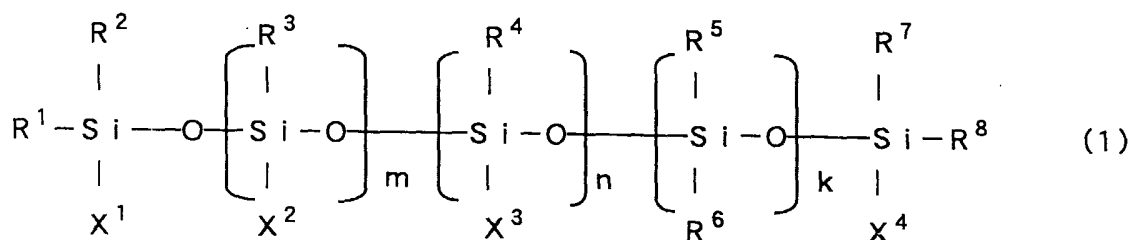
2. 共役ジエン系重合体鎖が、共役ジエン単量体単位50~100重量%および芳香族ビニル単量体単位50~0重量%からなる請求の範囲1に記載の共役ジエン系ゴム。

3. 共役ジエン系重合体鎖が、1,3-ブタジエン単位40~99.9重量%、イソプレン単位0.1~10重量%および芳香族ビニル単量体単位0~50重量%からなる請求の範囲1に記載の共役ジエン系ゴム。

4. 共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、10~95量%の範囲である請求の範囲2または3に記載の共役ジエン系ゴム。

5. ポリオルガノシロキサンが、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5~200個有する請求の範囲1~4のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。

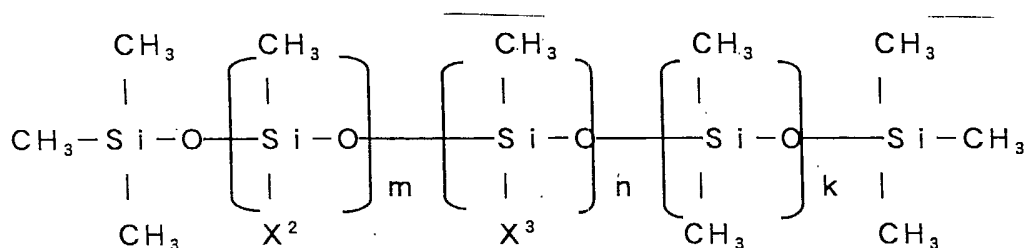
6. 該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している請求の範囲1~4のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。



(R¹ ~ R⁸ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。X¹ およびX⁴ は、(i) その一部が炭素数1~5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、お

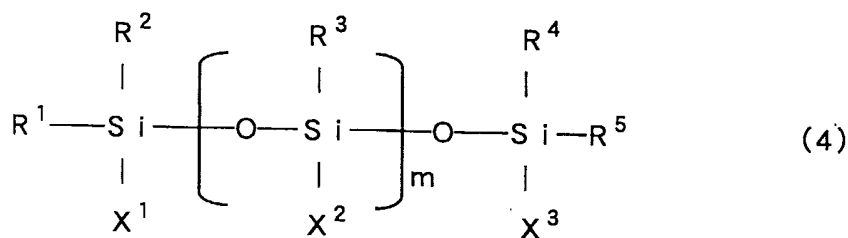
よびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合であるか、または (ii) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、 X^1 および X^4 は、同一であっても相違してもよい。 X^2 は、その一部が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。 X^3 は、2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。m は 3 ~ 200 の整数、n は 0 ~ 200 の整数、k は 0 ~ 200 の整数である。)

7. 該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 (3) で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。



(式中、 X^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基、から選ばれる基であり、 X^3 は 2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、m は 5 ~ 200 の整数、n は 0 ~ 200 の整数、k は 0 ~ 200 の整数である。)

8. 該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 (4) で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。



($\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は、炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、および、これらから誘導される基Qから選ばれる基であって、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ の一部は該基Qであり、これらは同一であっても相違してもよい。 m は3～200の整数である。)

9. 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5～200個有するポリオルガノシロキサンを、反応させることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

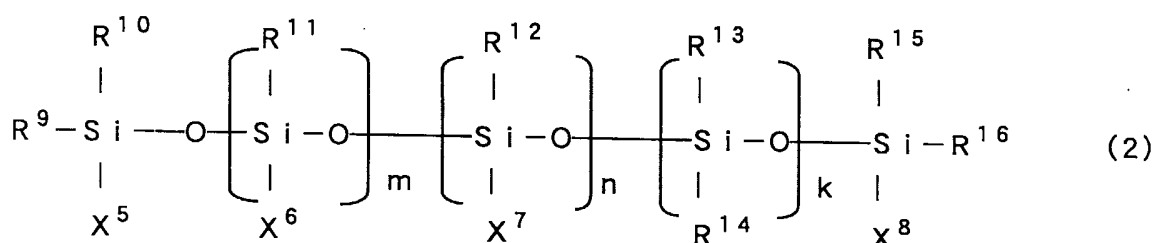
10. 活性共役ジエン系重合体鎖が、共役ジエン単量体単位50～100重量%および芳香族ビニル単量体単位50～0重量%からなる単量体組成を重合して得られたものである請求の範囲9に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

11. 活性共役ジエン系重合体鎖が、1,3-ブタジエン40～99.9重量%、イソプレン0.1～10重量%および芳香族ビニル単量体0～50重量%からなる単量体組成を重合して得られたものである請求の範囲9に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

12. 重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖鎖が、不

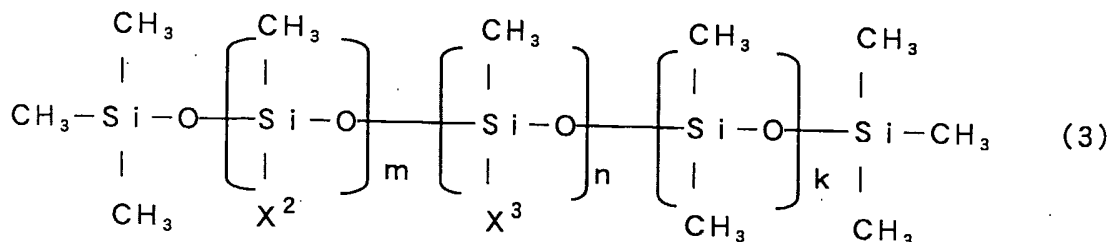
活性溶媒中で、有機活性金属を用い、重合に使用する単量体のうち、1, 3-ブタジエンの80重量%以上、イソプレンの80重量%以下および任意成分である芳香族ビニル単量体の80重量%以上からなる単量体混合物を重合した後、残余のイソプレンを添加して重合し、次いで、残余の1, 3-ブタジエンおよび芳香族ビニル単量体を添加して重合を継続して得られたものである請求の範囲11に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

13. ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(2)で表される化合物である請求の範囲9~12のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。



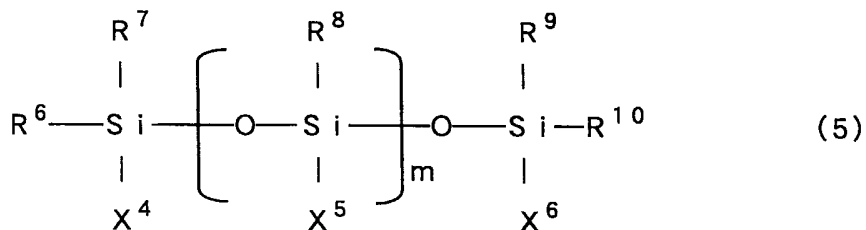
($R^9 \sim R^{16}$ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 X^5 および X^8 は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4~12の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。 X^6 は、炭素数1~5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4~12の基から選ばれる基である。 X^7 は、2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。 m は3~200の整数、 n は0~200の整数、 k は0~200の整数である。)

14. ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(3)で表される化合物である請求の範囲9~12のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。



(式中、 X^2 は炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から選ばれる基であり、 X^3 は2～20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有する基であり、 m は5～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数である。)

15. ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(5)で表される化合物である請求の範囲9～12のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。



($R^6 \sim R^{10}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 $X^4 \sim X^6$ は、炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。 m は3～200の整数である。)

16. 活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基がエポキシ基である請求の範囲9～15のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

17. 請求の範囲1～8のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムを含有してなるゴム組成物。

18. シリカを含む請求の範囲17に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G81/02, C08G77/442, C08L53/02, C08L9/06, C08K3/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G81/02, C08G77/442, C08L53/02, C08L9/06, C08K3/36 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09-110904 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; page 3, Par. No. [0020]; page 5, table 1; examples 2, 3; page 6, Par. No. [0037], silane compounds B and C (Family: none)	1-18
X	US 5929149 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99) Claims; column 4, Par. No. [0001]; columns 5 to 6, table 1; organosiloxanes B and C; columns 7 to 8, table 2; preparation examples 2, 3 & JP 10-176080 A Page 4, Par. No. [0028]; page 5, Par. No. [0045]; page 6, table 1; preparation examples 2, 3	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 08 August, 2003 (08.08.03)	Date of mailing of the international search report 26 August, 2003 (26.08.03)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-273177 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; page 4, Par. No. [0008]; page 9, Par. No. [0048] (Family: none)	1-4, 17, 18
A	EP 520279 A2 (BRIDGESTONE CORP.), 30 December, 1992 (30.12.92), Claims & JP 05-271513 A & BR 9202481 A & CA 2072671 A & DE 69226573 E & ES 2119789 T3 & US 5260123 A	1-18
P,A	JP 2003-155380 A (WACKER ASAHIKASEI SILICONE CO., LTD.), 27 May, 2003 (27.05.03), Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08G81/02 C08G77/442 C08L53/02 C08L9/06 C08K3/36		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08G81/02 C08G77/442 C08L53/02 C08L9/06 C08K3/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J.P. 09-110904 A (住友化学工業株式会社) 1997. 04. 28, 特許請求の範囲, 第3頁【0020】, 第5頁表1実施例2及び3, 第6頁【0037】シラン化合物B及びC (ファミリーなし)	1-18
X	US 5929149 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.) 1999. 07. 27, 特許請求の範囲, 第4欄第1段落, 第5-6欄表1オルガノシロキサンB及びC, 第7-8欄表2製造例2及び3 & J.P. 10-176080 A, 第4頁【0028】, 第5頁【0045】, 第6頁表1製造例2及び3	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	08. 08. 03	国際調査報告の発送日
		26.08.03
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹
		4 J 9 2 7 2
		電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-273177 A (東海ゴム工業株式会社) 2000. 10. 03, 特許請求の範囲, 第4頁【0008】, 第9頁【0048】 (ファミリーなし)	1-4, 17, 18
A	EP 520279 A2 (BRIDGESTONE CORPORATION) 1992. 12. 30, 特許請求の範囲& JP 05-271513 A&BR 9202481 A&CA 2072671 A&DE 69226573 E&ES 2119789 T3&US 5260123 A	1-18
PA	JP 2003-155380 A (旭化成ワッカーシリコーン株式会社) 2003. 05. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18